

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-033357

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

H02N 1/00

(21)Application number : 06-160172

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 12.07.1994

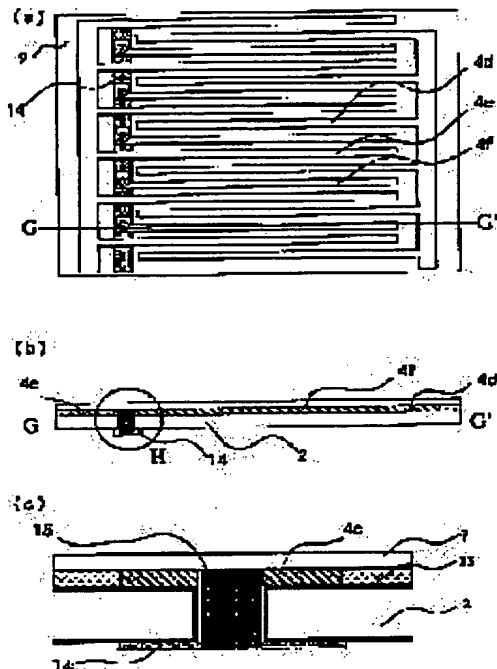
(72)Inventor : NIKURA EIJI
KONISHI NOBUKI

(54) MANUFACTURE OF ELECTROSTATIC FILM ACTUATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily and sufficiently achieve continuity between a band-shaped electrode on a filmy insulation material and an electrode provided on a reverse side when wiring several phases out of the band-shaped electrode on the filmy insulation material constituting a stator onto the reverse side of the filmy insulation material by through-hole machining.

CONSTITUTION: After a third electrode 4f of a band-shaped electrode provided at filmy unsulation body 2 for constituting a stator is wired to an electrode 14 on the reverse side of a surface where the band-shaped electrode of the filmy insulator 2 is provided, a conductive paint 15 is filled into a hole- machining part. Therefore, even if copper thin film cannot be fully provided on the hole machining inside surface by sputtering, the band-shaped electrode 4f and the electrode 14 easily and fully continue.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-333357

(43)公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 303/24			C 0 7 D 303/24	
C 0 8 G 59/20	NHQ		C 0 8 G 59/20	NHQ

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-167104

(22)出願日 平成7年(1995)6月9日

(71)出願人 390018267

旭チバ株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号

(72)発明者 高橋 泰

兵庫県宝塚市美幸町10-66 旭チバ株式会
社内

(72)発明者 畑中 康平

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭チバ株
式会社内

(72)発明者 山本 和彦

兵庫県宝塚市美幸町10-66 旭チバ株式会
社内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54)【発明の名称】 新規グリシジル化合物および該化合物を含有する硬化性組成物

(57)【要約】

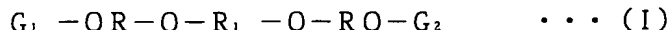
【構成】 ① 式： $G_1 - OR - O - R_1 - O - RO - G_2 \cdots (1)$

〔Rはアルキレン基、R₁は① フェニレン基、ナフチレン基或いは② C-C結合、エーテル性O結合、S、SO、SO₂、CO、或いはアルキレン基で結合されたフェニレン基を表し、各フェニレン基、各ナフチレン基は未置換又はアルキル基、Cl、Brで置換され、G₁、G₂はH、グリシジル基である〕で表される新規グリシジル化合物。② 新規グリシジル化合物と硬化剤を含む硬化性組成物。

【効果】 良可撓性、低粘度、良硬化性、非脆弱性の全ての特性を同時に満足する効果を有し、塗料、電気、接着および土建分野の産業素材として有用である。

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】 一般式；



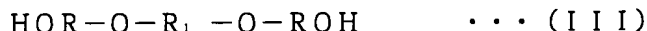
〔但し、Rは炭素原子数2～10個のアルキレン基であり、

R₁は① フェニレン基又はナフチレン基であるか或いは② 1個又は2個の炭素-炭素結合、エーテル酸素結合、硫黄原子、スルホニル基、スルホキシド基、カルボニル基、或いは炭素原子数1～5のアルキレン基で結合された2個又は3個のフェニレン基からなる基を表し、各フェニレン基、各ナフチレン基は、未置換又は各々炭素原子数1～4の1個又は2個のアルキル基或いは塩素原子又は臭素原子の1個或いは2個によって1個の環又は複数個の環が置換されており、

G₁、G₂は水素原子又はグリシジル基を表す。)で表されるグリシジル化合物において、

G₁が水素原子で、G₂がグリシジル基であるものが0%より大きく70モル%以下であり、G₁およびG₂がグリシジル基であるものが30%以上で100%より小さいことを特徴とする新規グリシジル化合物。

【請求項2】 一般式(I)において、



(式中、Rは炭素原子数2～10個のアルキレン基であり、

R₁は① フェニレン基又はナフチレン基であるか或いは② 1個又は2個の炭素-炭素結合、エーテル酸素結合、硫黄原子、スルホニル基、スルホキシド基、カルボニル基、或いは炭素原子数1～5のアルキレン基で結合された2個又は3個のフェニレン基からなる基を表し、各フェニレン基、各ナフチレン基は、未置換又は各々炭素原子数1～4の1個又は2個のアルキル基或いは塩素原子又は臭素原子の1個或いは2個によって1個の環又は複数個の環が置換されている。)で表されるジアルコール化合物をエピハロゲノヒドリン又はグリセロール-1, 3-ジクロロヒドリンと反応させることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の新規グリシジル化合物の製造方法。

【請求項5】 (A) 請求項1～3のいずれかに記載の新規グリシジル化合物、(B) 硬化剤を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項6】 さらに、(C) 他のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項4記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗料、電気、接着および土建分野の産業素材として有用である、低粘度かつ優れた可撓性を与える新規グリシジル化合物に関する。

【0002】

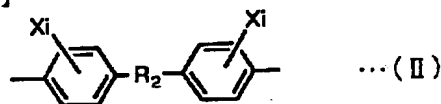
【従来の技術】エポキシ樹脂はその優れた耐熱性、接着性の故に産業素材として広範な分野に使用されている。しかしながら、剛直な骨格を有するために可撓性に劣る

※ G₁ が水素原子で、G₂ がグリシジル基であるものが0%より大きく50モル%以下であり、G₁ およびG₂ がグリシジル基であるものが50%以上で100%より小さいことを特徴とする請求項1記載の新規グリシジル化合物。

【請求項3】 一般式(I)において、

R₁が次式(II)：

10 【化1】



(式中、R₂は炭素-炭素結合、メチレン基又はイソプロピリデン基を表し、Xiは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基或いは塩素原子又は臭素原子であり、iは1～4の整数である。)で表される基を表すことを特徴とする請求項1記載の新規グリシジル化合物。

※20 【請求項4】 次式(III)：

という欠点があり、これを改良するために様々な試みがなされている。例えば、特公昭36-20393号公報に記載された2価フェノールをエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドと反応させて得られた2価アルコールをアルカリ性または酸性触媒の存在下で、エピクロロヒドリン等のエピハロゲノヒドリンと反応させて得られたグリシジル化合物は従来のエポキシ樹脂に比較して、可撓性があり耐衝撃性の優れた硬化物が得られるために、様々な分野において使用されている。

【0003】また、特開昭56-5472号公報に記載された2, 2-ビス〔p-(3-ブトキシ-2-グリシジロキシプロピルオキシ)フェニル〕プロパン等のグリシジルーエテル類は低粘度であるという、優れた特性を有する。

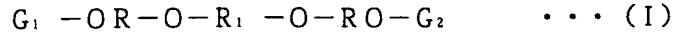
【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の特公昭36-20393号公報に記載された方法によって得られたグリシジル化合物の粘度は比較的に高いため、最近の無公害化の動きに対応した無溶剤型ワニスへの応用が制限されるという欠点がある。また、硬化性に劣るという問題点も有している。また、特開昭56-5472号公報に記載されたグリシジル化合物から得られた硬化物は極めて脆弱であるという問題点を有している。本発明は、かかる課題が解決された、すなわち低粘度であってかつ可撓性と靱性の優れた硬化物を与え、さらに硬化性の良好な新規グリシジル化合物を提供することを目的とするものである。

【0005】

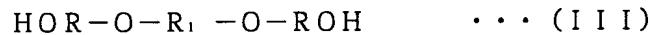
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題

についてエポキシ樹脂の良可撓性、低粘度、良硬化性および非脆弱性の課題の全てを解決するべく、様々の化合物について鋭意検討した結果、特定の新規なグリシジル化合物が特に優れた特性を有することを見出し、本発明*



〔但し、Rは炭素原子数2～10個のアルキレン基であり、R₁は①フェニレン基又はナフチレン基であるか或いは②1個又は2個の炭素-炭素結合、エーテル酸素結合、硫黄原子、スルホニル基、スルホキシド基、カルボニル基、或いは炭素原子数1～5のアルキレン基で結合された2個又は3個のフェニレン基からなる基を表し、各フェニレン基、各ナフチレン基は、未置換又は各々炭素原子数1～4の1個又は2個のアルキル基或いは塩素原子又は臭素原子の1個或いは2個によって1個の環又は複数個の環が置換されており、G₁、G₂は水素原子又はグリシジル基を表す。〕で表されるグリシジル化合物において、G₁が水素原子、G₂がグリシジル基であるものが0%より大きく70モル%以下であり、G₁およびG₂がグリシジル基であるものが30%以上で100%より小さい新規グリシジル化合物を提供する。また、

【0007】(2) 一般式(I)において、G₁が水素原



〔式中、Rは炭素原子数2～10個のアルキレン基であり、R₁は①フェニレン基又はナフチレン基であるか或いは②1個又は2個の炭素-炭素結合、エーテル酸素結合、硫黄原子、スルホニル基、スルホキシド基、カルボニル基、或いは炭素原子数1～5のアルキレン基で結合された2個又は3個のフェニレン基からなる基を表し、各フェニレン基、各ナフチレン基は、未置換又は各々炭素原子数1～4の1個又は2個のアルキル基或いは塩素原子又は臭素原子の1個或いは2個によって1個の環又は複数個の環が置換されている。〕で表されるジアルコール化合物をエピハロゲノヒドリン又はグリセロール-1, 3-ジクロロヒドリンと反応させる、(1)～(3)のいずれかに記載の新規グリシジル化合物の製造方法を提供する。また、

【0009】(5) (A) 上記(1)～(3)のいずれかに記載のグリシジル化合物、(B) 硬化剤を含む硬化性組成物を提供する。また、

(6) さらに、硬化性組成物が(C) 他のエポキシ樹脂を含む点にも特徴を有する。。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。上記一般式(I)において、G₁が水素原子で、G₂がグリシジル基であるものが70モル%を超える場合は粘度が高くなり、硬化性も十分ではない。また、G₁およびG₂がグリシジル基であるものが30モル%より小さい場合は★



〔式中、Rは炭素原子数2～10個のアルキレン基であり、R₁は①フェニレン基又はナフチレン基であるか

*を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は；

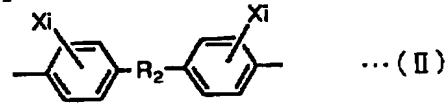
(1) 一般式；



※子、G₂がグリシジル基であるものが0%より大きく50モル%以下、G₁およびG₂がグリシジル基であるものが50%以上で100%より小さい点にも特徴を有する。また、

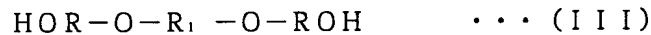
(3) 一般式(I)において、R₁が次式(II)：

【化2】



〔式中、R₂は炭素-炭素結合、メチレン基又はイソプロピリデン基を表し、Xiは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基或いは塩素原子又は臭素原子であり、iは1～4である。〕で表される基を表す点にも特徴を有する。また、

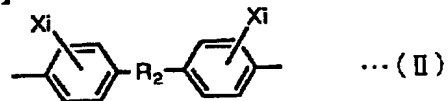
【0008】(4) 次式(III)：



★十分な強度を有する硬化物を得ることができない。特に好ましい範囲は、G₁が水素原子で、G₂がグリシジル基であるものが0%より大きく50モル%以下、G₁およびG₂がグリシジル基であるものが50%以上で100モル%より小さい範囲である。

【0011】Rは炭素原子数2～10個のアルキレン基である。具体例として、エチレン、トリメチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、デシレン等が挙げられる。特に好ましくは炭素原子数2～3個のアルキレン基である。更にR₁基で表される好ましい化合物は次式(II)：

【化3】



〔式中、R₂は炭素-炭素結合、メチレン基又はイソプロピリデン基を表し、Xiは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、塩素原子又は臭素原子であり、iは1～4の整数である。〕で表される化合物である。

【0012】一般式(I)で表されるグリシジル化合物は；

次式(III)：



或いは②1個又は2個の炭素-炭素結合、エーテル酸素結合、硫黄原子、スルホニル基、スルホキシド基、カ

ルポニル基、或いは炭素原子数1～5のアルキレン基で結合された2個又は3個のフェニレン基からなる基を表し、各フェニレン基、各ナフチレン基は、未置換又は各々炭素原子数1～4の1個又は2個のアルキル基或いは塩素原子又は臭素原子の1個或いは2個によって1個の環又は複数個の環が置換されている。)で表されるジアルコール中のヒドロキシル基をグリシジルオキシ基で置換できるグリシジルオキシ化合物によって、アルコール性ヒドロキシ基を置換する方法で処理することによって製造できる。

【0013】更に具体的には、一般式(III)で表される化合物をエピクロロヒドリンまたはグリセロール-1, 3-ジクロロヒドリンと反応させてできたビス(クロロヒドリン)を脱塩化水素反応することによって製造できる。また、一般式(III)で表されるジアルコール化合物は;

次式(IV):



(式中、 R_1 は前記の意味を表す。)で表されるフェノール化合物をアルキレンオキシド類と反応することによって得られる。

【0014】また、アルキレンカーボネート類とフェノール化合物とを無触媒あるいは触媒存在下で反応させることによって得られる。特に好ましくは、アルキレンカーボネート類とフェノール化合物を反応させる方法である。アルキレンカーボネートとフェノール化合物との反応は無触媒でも行い得るが、金属水酸化物、金属アルコキシサイド、ハロゲン化金属、金属炭酸塩、金属重炭酸塩、金属硫酸塩、金属硝酸塩、3級アミン、4級アンモニウム塩、ホスフィン類、ホスホニウム塩、イミダゾール類等の触媒を用いることにより短時間で製造することができる。

【0015】アルキレンカーボネート類の具体例としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、3, 4-ブチレンカーボネート、3, 4-ヘキシレンカーボネート、1, 2-ヘプチレンカーボネート、3, 4-デシレンカーボネート等が挙げられる。一般式(III)で表されるジアルコールをグリシジル化合物に変換させるには、次の方法のいずれかあるいは組み合わせて実施することができる。

【0016】1) 2工程法

式(III)で表されるジアルコールを、ルイス酸触媒(例えば三弗化ホウ素又はこれらの錯体又は塩化第二スズ)の存在下でエピクロロヒドリン若しくはグリセロール-1, 3-ジクロロヒドリンを反応させて得られたクロロヒドリンを、第二工程でエポキシ基を形成させるためアルカリで処理する。アルカリとしては通常水酸化ナトリウムであるが、1, 2-クロロヒドリンを1, 2-エポキシドに変換させるのに使用する他のアルカリ性物

質、例えば水酸化バリウムまたは炭酸カリウムを使用することもできる。

【0017】2) 1工程法

式(III)で表されるジアルコールを、アルカリ(典型的には水酸化ナトリウム)及び相間移動触媒(典型的にはメチルトリオクチルアンモニウムクロライド、メチルトリデシルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、フェニルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイドのようなテトラアルキルアンモニウムハライド)または第三アミノまたは第四アンモニウム塩基(例えばベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェート)の存在下、エピハロゲノヒドリン(例えばエピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン)又はグリセロール-1, 3-ジクロロヒドリンと処理する。

【0018】両方法において、反応は炭化水素、エーテルまたはケトンのような溶媒中で実施することができるが、1工程法においては溶媒として過剰のエピクロロヒドリンの使用が好ましい。特に1工程法における反応は、式(III)のジアルコール化合物を一般的には高温、典型的には40℃～100℃の範囲、好ましくは50℃～80℃の範囲の温度でジアルコール1当量に対して1～5当量、好ましくは1～3当量のアルカリ及び0.005～0.5当量、好ましくは0.01～0.1当量の量の相間移動触媒の存在下で2～12当量、好ましくは3～9当量のエピハロゲノヒドリン又はグリセロール-1, 3-ジクロロヒドリンと反応させる。

【0019】両方法において未反応のジアルコールの残存は減圧蒸留等の手段によりできるだけ少なくする必要がある。未反応のジアルコールの残存分は10モル%以下、好ましくは5モル%以下にすることが望ましい。式(I)で表される新規グリシジル化合物は、エポキシ用硬化剤により硬化することができる。このグリシジル化合物は低粘度であるため注型用樹脂として最適であるのみならず、積層板用樹脂、塗料用樹脂、浸漬樹脂、成形コンパウンド、電気工業用の封止および絶縁材料、シーラントおよび接着剤として使用することができる。

【0020】また、式(I)で表されるグリシジル化合物は他のエポキシ樹脂の存在下で硬化させることができる。従って、式(I)で表されるグリシジル化合物と硬化剤ならびに場合によっては他のエポキシ樹脂とからなる硬化性組成物を上記用途に使用することができる。硬化剤の例としては、脂肪族、脂環式、芳香族および複素環式アミンを含むエポキシ樹脂用硬化剤として使用されるものを挙げることができる。

【0021】このようなものとしては、例えばm-およびp-フェニレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、アニリンホルムアルデヒド樹脂、ビス(4

ーアミノフェニル) スルホン、エチレンジアミン、プロパン-1, 2-ジアミン、プロパン-1, 3-ジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、

【0022】N-(2-ヒドロキシエチル)-, N-(2-ヒドロキシプロピル)-およびN-(2-シアノエチル)-ジエチレントリアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジアミン、2, 3, 3-トリメチルヘキサン-1, 6-ジアミン、m-キシリレンジアミン、N, N-ジメチル-およびN, N-ジエチルプロパン-1, 3-ジアミン、エタノールアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、

【0023】2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)プロパン、3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン(イソホロンジアミン)およびn-(2-アミノエチル)-ピペラジン、ジシアンジアミド; ポリアミノアミド例えば脂肪族ポリアミンおよび二量化若しくは三量化不飽和脂肪酸から製造したポリアミノアミド; アミンとジグリシジルエーテルのようなポリエポキシドの理論量以下とのアダクト;

【0024】イソシアネートおよびイソチオシアネート; 多価フェノール、例えばレゾルシノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン; フェノール-アルデヒド樹脂、油変性フェノール-アルデヒド樹脂; リン酸; チオコールのようなポリチオール;

【0025】およびポリカルボン酸ならびにこれらの無水物例えば無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレン無水テトラヒドロフタル酸、無水ノネニルコハク酸、無水ドデセニルコハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサクロロエンドメチレントラヒドロ無水フタル酸、およびエンドメチレントラヒドロ無水フタル酸ならびにこれらの混合物; 無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、無水ポリセバシン酸、無水ポリアゼライン酸、前記酸無水物と対応する酸ならびにイソフタル酸、テレフタル酸、クエン酸およびメリット酸が挙げられる。

【0026】また、第三アミン(例えば2, 4, 6-トリリス(ジメチルアミノエチル)フェノールおよび他のマンニッ塩基、n-ベンジルジメチルアミンおよびトリエタノールアミン); アルコールのアルカリ金属アルコキシド(例えば2, 4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンタンのナトリウムアルコラート)、アルカン酸の第一錫塩(例えばオクタン酸第一錫)、三弗化ホウ素およびその錯体のようなフリーデル-クラフト触媒、および三弗化ホウ素と例えば1, 3-ジケトンとの反応

によって形成されたキレートのような重合触媒を使用することもできる。

【0027】硬化剤とともに適当な促進剤を使用することもできる。例えば、ポリ(アミノアミド)、ジシアンジアミド、ポリチオールまたはポリカルボン酸無水物を硬化に使用する場合は、第三アミンまたはその塩、第四アンモニウム化合物またはアルカリ金属アルコキシドを促進剤として供することができる。特定の促進剤としては例えばn-ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリリス(ジメチルアミノメチル)-フェノール、イミダゾールおよびトリメチルアンモニウムフェノキシドが挙げられる。

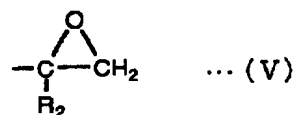
【0028】使用することができる他の促進剤としては、金属硝酸塩、特に硝酸マグネシウムおよび硝酸マンガ、弗素化および塩素化カルボン酸およびその塩(例えばマグネシウムトリフルオロアセテート、ソジウムトリフルオロアセテート、マグネシウムトリクロロアセテートおよびソジウムトリクロロアセテート)、トリフルオロメタンスルホン酸およびその塩(例えばマンガ、亜鉛、マグネシウム、ニッケルおよびコバルト塩)ならびに過塩素酸マグネシウムおよび過塩素酸カルシウムが挙げられる。

【0029】硬化剤の有効量は硬化剤の化学的性質および硬化性組成物や硬化製品の求められている性質に依存し、最適割合は、当業者によく知られた方法によって容易に測定することができる。説明のために、硬化剤がアミンの場合、通常はエポキシ樹脂の1, 3-エポキシ当量あたり、約0.75~1.25のアミノ-水素当量のアミンが使用される。ポリカルボン酸またはその無水物を使用する場合、通常は1, 2-エポキシ当量あたり約0.4~1.1当量のカルボン酸が使用される。

【0030】一方、多価フェノールでは1, 2-エポキシ当量あたり約0.75~1.25のフェノール系ヒドロキシ当量の硬化剤が使用される。一般には、エポキシ樹脂100重量部当たり重合化触媒1~40重量部使用される。硬化は硬化剤の性質に応じて、室温(即ち16℃~25℃)若しくは高温(例えば50℃~250℃)で実施することができる。

【0031】式(I)で表わされるグリシジル化合物と混合して使用することができるエポキシ樹脂としては、エポキシ基が末端にある即ち次式(V)

【化4】



(式中、R₂は水素原子またはメチル基を表す。)で表されるエポキシ樹脂が適している。

【0032】このような樹脂としては、分子当たり2個又はそれ以上のカルボン酸基を含有する化合物とエピク

ロロヒドリン、グリセロールジクロロヒドリン又はβ-メチルエピクロロヒドリンとをアルカリの存在下で反応させることによって得られるポリグリシジルおよびポリ(β-メチルグリシジル)エステルが挙げられる。ポリグリシジルエステルは、例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸または二量化もしくは三量化リノール酸のような脂肪族カルボン酸から、ヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸および4-メチルテトラヒドロフタル酸のような脂環式カルボン酸から、またはフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸のような芳香族カルボン酸から誘導される。

【0033】使用することができる他のエポキシ樹脂は、分子当たり2個又はそれ以上のアルコール性ヒドロキシ基または2個又はそれ以上のフェノール性ヒドロキシ基を含有する化合物とエピクロロヒドリン、グリセロールジクロロヒドリン又はβ-メチルエピクロロヒドリンとをアルカリ性の条件下で反応させるか、或いは酸性触媒の存在下で反応させ、ついでアルカリと処理することによって得られるポリグリシジルおよびポリ(β-メチルグリシジル)エーテルが挙げられる。

【0034】このようなポリグリシジルエーテルは、脂肪族アルコール、例えばジエチレングリコールおよびトリエチレングリコール、プロピレングリコールおよびポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、ヘキサン-2, 4, 6-トリオール、グリセロール、1, 1, 1-トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリットのようなエチレングリコールおよびポリ(オキシエチレン)グリコールから；

【0035】キニトール、1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサ-3-エン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンおよび2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのような脂環式アルコールから；またはN, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)アニリンおよび4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのような芳香族核を含有するアルコールから誘導することができる。

【0036】好ましくは、ポリグリシジルエーテルは分子当たり2個又はそれ以上のフェノール性ヒドロキシ基を含有する化合物、例えばレゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、ビス(4-ヒドロキシメチル)メタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンおよび特に、フェノール-ホルムアルデヒド系又はクレゾール-ホルムアルデヒド系ノボラック樹脂、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび2, 2-ビス

(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパ

ンから誘導される。

【0037】さらに、例えばエピクロロヒドリンと窒素原子に直接結合した水素原子を少なくとも2個含有するアミン、例えばアニリン、N-ブチルアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)スルホンおよびビス(4-メチルアミノフェニル)メタンとの反応生成物を脱塩化水素反応することによって得られるポリ(N-グリシジル)化合物を使用することができる。使用し得る他のポリ(N-グリシジル)化合物としては、トリグリシジルイソシアヌレート、エチレン尿素および1, 3-プロピレン尿素のような環式アルキレン尿素のN, N'-ジグリシジル誘導体および5, 5-ジメチルヒダントインのN, N'-ジグリシジル誘導体が挙げられる。

【0038】環式およびアクリル系ポリオレフィンのエポキシ化によって得られるエポキシ化によって得られるエポキシ樹脂、例えばビニルシクロヘキサジエノキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンオキシド、3, 4-エポキシジヒドロキシジシクロペンタジエニルグリシジルエーテル、エチレングリコールのビス(3, 4-エポキシジヒドロキシジシクロペンタジエニル)エーテル、

【0039】3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサカルボキシレートおよびこの6, 6'-ジメチル誘導体、エチレングリコールのビス(3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート)、3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシアルデヒドと1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-3, 4-エポキシシクロヘキサンで形成されたアセタール、ビス(2, 5-エポキシシクロペンチル)エーテルおよびエポキシ化ブタジエンまたはブタジエンとスチレンおよび酢酸ビニルのようなエチレン系化合物との共重合体を使用することもできる。

【0040】式(1)で表わされるグリシジル化合物と混合するのに特に適するエポキシ樹脂としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン若しくはフェノール(環が塩素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基で置換されていてもよい)とホルムアルデヒドとからのノボラックのポリグリシジルエーテルであって、kg当たり少なくとも1.0の1, 2-エポキシ当量のエポキシド分を有するものである。

【0041】本発明の組成物は、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートまたはトリクレジルホスフェートのような可塑剤；不溶性希釈剤およびいわゆる反応性希釈剤、例えばジグリシジルホルマールおよびモノエポキシド(例えばブチルグリシジルエーテル、イソオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよび合成の高度に枝分かれした、主として第三脂肪族モノカルボン酸のグリシジルエステル)

10

20

30

40

50

をさらに含有していてもよい。

【0042】これらは充填剤、強化材、着色剤、流れ調整剤、難燃剤および成形用滑剤のような添加剤を含有していてもよい。適当なエキстенダー、充填剤および強化材としては、アスベスト、アスファルト、ビチューメン、ガラス繊維、紡績繊維、炭素繊維、雲母、アルミナ、石膏、チタニア、チョーク、石英粉、セルロース、カオリン、粉碎ドロマイト、ウオラストナイト、コロイダルシリカ（エアロジル）、長鎖アミンとの処理によって変性したクレー（ベントン）、粉末化ポリ塩化ビニル、粉末化ポリオレフィン炭化水素、粉末化アミノプラストおよびアルミニウムもしくは鉄粉のような金属粉が挙げられる。三酸化アンチモンのような難燃助剤を混入させることもできる。

【0043】

【実施例】次に実施例により本発明を説明するが、それらは本発明の範囲を制限しない。

<高速液体クロマトグラフィーの測定>ウォーターズ社製 840 システムを用い、カラムは NOVA PACK

C18、移動相：蒸留水/メタノール-アセトニトリル系、流量：1.4 ml/分検出器：UV 280 nm の条件で行った。実施例中で使用した出発物質を以下のようにして調製した。また、両末端グリシジル化合物および片末端グリシジル化合物のモル%はチャートよりそれぞれのピーク面積比より求めた。

【0044】2, 2-ビス〔p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル〕プロパン

ビスフェノール A (114 g; 1 当量)、プロピレンカーボネート (306 g; 3 当量) および K_2CO_3 (3 *

エポキシ当量：	JIS K 7236 に準拠して測定。
粘度：	キャノンフェンスケ粘度計にて測定。
加水分解性塩素：	加水分解法にて測定。
全塩素量：	加水分解法にて測定。
引張強度および伸度：	JIS K 7113 に準拠して測定。

【0048】（実施例 1）2, 2-ビス〔p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル〕プロパン (100 g; 0.58 当量)、エピクロロヒドリン (432.2 g; 4.7 当量) および 50% テトラメチルアンモニウムクロライド水溶液 (1.9 g) を混合し、減圧下に加熱して 60~65℃ で穏やかな環流を行った。50% 水酸化ナトリウム水溶液 (67.2 g) を 5 時間で滴下し、水をエピクロロヒドリンとの共沸混合物として連続的に除去した。その後、2 時間反応して混合物を冷却し、水で繰返し洗浄して得られた塩化ナトリウムを除去した。過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で蒸留して除去し、エポキシ当量 300 の 2, 2-ビス〔p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル〕プロパンのグリシジル化合物 113 g を得た。25℃での粘度は 2,000 cts であった。高速液体クロマトグラフィーの分析を行った結果、両末端グリシ

* g) とを混合して 150℃ にて 2 時間加熱反応した。過剰のプロピレンカーボネートを減圧下、180℃ で留去して 170 g の生成物を得た。これを高速液体クロマトグラフィーで測定した結果、純度 96% の 2, 2-ビス〔p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル〕プロパンであった。

【0045】2, 2-ビス〔p-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル〕プロパン

ビスフェノール A (114 g; 1 当量)、エチレンカーボネート (264 g; 3 当量) および K_2CO_3 (3 g) とを混合して 150℃ にて 2 時間加熱反応した。過剰のエチレンカーボネートを減圧下、180℃ で留去して 157 g の生成物を得た。これを高速液体クロマトグラフィーで測定した結果、純度 95% の 2, 2-ビス〔p-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル〕プロパンであった。

【0046】ビス〔p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル〕メタン

ビスフェノール F (100 g; 1 当量)、プロピレンカーボネート (306 g; 3 当量) およびトリフェニルホスフィン (2.5 g) とを混合して 180℃ にて 5 時間加熱反応した。過剰のプロピレンカーボネートを減圧下、180℃ で留去して 156 g の生成物を得た。これを高速液体クロマトグラフィーで測定した結果、純度 93% のビス〔p-(3-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル〕メタンであった。

【0047】実施例における各種試験については下記の方法によって行った。

グリル化物は 62 モル%、片末端グリシジル化合物は 38 モル% であった。

【0049】（実施例 2）2, 2-ビス〔p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル〕プロパン (100 g; 0.58 当量)、エピクロロヒドリン (432.2 g; 4.7 当量) および 50% テトラメチルアンモニウムクロライド水溶液 (1.9 g) を混合し、減圧下に加熱して 60~65℃ で穏やかな環流を行った。50% 水酸化ナトリウム水溶液 (67.2 g) を 3 時間で滴下し、水をエピクロロヒドリンとの共沸混合物として連続的に除去した。その後、1 時間反応して混合物を冷却し、水で繰返し洗浄して得られた塩化ナトリウムを除去した。過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で蒸留して除去し、エポキシ当量 350 の 2, 2-ビス〔p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル〕プロパンのグリシジル化合物 102 g を得た。

25℃での粘度は3,500 ctsであった。高速液体クロマトグラフィーの分析を行った結果、両末端グリシジル化合物は55モル%、片末端グリシジル化合物は45モル%であった。

【0050】(実施例3) 2, 2-ビス[p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパン(100g; 0.58当量)、エピクロロヒドリン(432.2g; 4.7当量)および50%テトラメチルアンモニウムクロライド水溶液(1.9g)を混合し、減圧下に加熱して60~65℃で穏やかな環流を行った。50%水酸化ナトリウム水溶液(67.2g)を10時間で滴下し、水をエピクロロヒドリンとの共沸混合物として連続的に除去した。その後、2時間反応して混合物を冷却し、水で繰返し洗浄して得られた塩化ナトリウムを除去した。過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で蒸留して除去し、エポキシ当量270の2, 2-ビス[p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパンのグリシジル化合物100gを得た。25℃での粘度は1,700 ctsであった。高速液体クロマトグラフィーの分析を行った結果、両末端グリシジル化合物は83モル%、片末端グリシジル化合物は17モル%であった。

【0051】(実施例4) 2, 2-ビス[p-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパン(100g; 0.63当量)、エピクロロヒドリン(462.5g; 5.0当量)および50%テトラメチルアンモニウムクロライド水溶液(2.1g)を混合し、減圧下に加熱して60~65℃で穏やかな環流を行った。50%水酸化ナトリウム水溶液(73.0g)を5時間で滴下し、水をエピクロロヒドリンとの共沸混合物として連続的に除去した。その後、2時間反応して混合物を冷却し、水で繰返し洗浄して得られた塩化ナトリウムを除去した。過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で蒸留して除去し、エポキシ当量280の2, 2-ビス[p-(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパンのグリシジル化合物104gを得た。25℃での粘度は1,600 ctsであった。高速液体クロマトグラフィーの分析を行った結果、両末端グリシジル化合物は69モル%、片末端グリシジル化合物は31モル%であった。

【0052】(実施例5) ビス[p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]メタン(100g; 0.63当量)、エピクロロヒドリン(462.5g; 5.0当量)および50%テトラメチルアンモニウムクロライド水溶液(2.1g)を混合し、減圧下に加熱して60~65℃で穏やかな環流を行った。50%水酸化ナトリウム水溶液(73.0g)を5時間で滴下し、水をエピクロロヒドリンとの共沸混合物として連続的に除去した。その後、2時間反応して混合物を冷却し、水で繰返し洗浄して得られた塩化ナトリウムを除去した。過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で蒸留して除

去し、エポキシ当量270の2, 2-ビス[p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]メタンのグリシジル化合物101gを得た。25℃での粘度は1,000 ctsであった。高速液体クロマトグラフィーの分析を行った結果、両末端グリシジル化合物は61モル%、片末端グリシジル化合物は39モル%であった。

【0053】(実施例6) 実施例1, 2, 4, 5の生成物の試料(100g)のエポキシ当量あたり1.0のアミノ-水素量に相当するトリエチレンテトラミンを混合し、金型中で注型した。室温で一昼夜放置し、さらに60℃で一昼夜加熱した。得られた成形物の物性を測定したところ、表1, 2の結果を得た。

【0054】(比較例1) 2, 2-ビス[p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパン(100g; 0.58当量)、エピクロロヒドリン(432.2g; 4.7当量)および50%テトラメチルアンモニウムクロライド水溶液(1.9g)を混合し、減圧下に加熱して60~65℃で穏やかな環流を行った。50%水酸化ナトリウム水溶液(67.2g)を1時間で滴下し、水をエピクロロヒドリンとの共沸混合物として連続的に除去した。その後、1時間反応して混合物を冷却し、水で繰返し洗浄して得られた塩化ナトリウムを除去した。過剰のエピクロロヒドリンを減圧下で蒸留して除去し、エポキシ当量410の2, 2-ビス[p-(2-メチル-2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパンのグリシジル化合物100gを得た。25℃での粘度は4,000 ctsであった。高速液体クロマトグラフィーの分析を行った結果、両末端グリシジル化合物は20モル%、片末端グリシジル化合物は80モル%であった。

【0055】(比較例2) ビスフェノールA 1モルにプロピレンオキシドが2.3モル付加反応して得たジアルコール(250g; 1.37当量)をトルエン250gに溶解し、三弗化ホウ素-エーテル錯体(0.5g)を加え攪拌した。温度を70℃に保ちつつエピクロロヒドリン(153g; 1.65当量)を70分で滴下した。その後、3時間この温度で反応を続けた。トルエンを減圧下160℃で蒸留して除去し、エポキシ当量330、粘度4,000 ctsの生成物を得た。高速液体クロマトグラフィーの分析を行った結果、これはビスフェノールAの両末端にプロピレンオキシド繰返し単位を平均2.2個有するジアルコールのグリシジル化合物であった。

【0056】(比較例3) 比較例1, 2の生成物の試料(100g)のエポキシ当量あたり1.0のアミノ-水素量に相当するトリエチレンテトラミンを混合し、金型中で注型した。室温で一昼夜放置し、さらに60℃で一昼夜加熱した。得られた成形物の物性を測定したところ、表1の結果を得た。

【0057】

【表1】

No.	実施例1の 生成物	実施例2の 生成物	比較例1の 生成物	比較例2の 生成物
片末端グリシジル 化物 (モル%)	38	45	80	
両末端グリシジル 化物 (モル%)	62	55	20	
エポキシ当量	300	350	410	330
粘度 (cps)	2000	2800	4000	4000
加水分解性塩素 (ppm)	1800	1000	3000	3400
全塩素量 (ppm)	2800	2100	4000	5400
	硬化物 の物性	硬化物 の物性	硬化物 の物性	硬化物 の物性
引張強度 (kg/cm ²)	135	100	50	106
引張伸度 (%)	89	86	11	91

【0058】

* * 【表2】

No.	実施例4の 生成物	実施例5の 生成物
片末端グリシジル 化物 (モル%)	31	39
両末端グリシジル 化物 (モル%)	69	61
エポキシ当量	280	270
粘度 (cps)	1600	1000
加水分解性塩素 (ppm)	1000	2000
全塩素量 (ppm)	2300	2000
	硬化物 の物性	硬化物 の物性
引張強度 (kg/cm ²)	103	100
引張伸度 (%)	88	90

【0059】

【発明の効果】本発明の新規グリシジル化合物およびそれを含む硬化性組成物は良可撓性、低粘度、良硬化性、

非脆弱性の全ての特性を同時に満足する効果を有し、塗料、電気、接着および土建分野の産業素材として有用である。